

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-257478

(43)Date of publication of application : 14.11.1986

(51)Int.Cl.

C23C 16/50
// G01N 21/65

(21)Application number : 60-097946

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL

(22)Date of filing : 10.05.1985

(72)Inventor : FUKUDA NOBUHIRO
OGAWA SHINJI

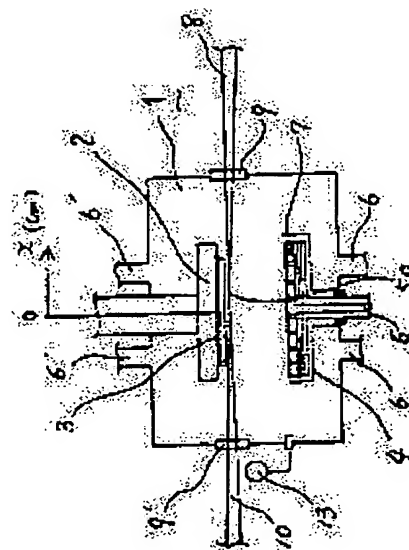
(54) FORMATION OF THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To make high-speed and uniform formation of a thin film on a large area substrate possible by providing a stage for measuring the number of raw material seeds, etc., near the main surface of the substrate to be formed with the thin film and a stage for controlling said number.

CONSTITUTION: The number of raw material seeds such as disilane near the main surface of the substrate 3 to be formed with the thin film in a glow discharge reaction chamber 1 is measured by using at least coherent anti-Stokes' Raman spectroscopy (CARS).

More specifically, colinear laser light 8 is condensed by a lens and is focused 50 near the substrate 3 through a transparent window to generate CARS light 10 of the intensity corresponding to the number of the raw material seeds in the extreme neighborhood of the focus 50 to obtain CARS spectra. The focus 50 is moved and the number of the raw material seeds, etc. are measured in each position. The flow rate of the gaseous raw material and the discharge rate of the reactive gas are controlled or the positions of vacuum discharge holes 6, 6' for a gaseous raw material introducing part 5 are changed so that the number of the raw material seeds is made equal. The stage for measuring the number of the raw material seeds within about 10mm from the surface to be formed with the thin film is more preferably included.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-257478

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月14日

C 23 C 16/50
// G 01 N 21/65

6554-4K
7458-2G

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 薄膜の形成法

⑯ 特 願 昭60-97946

⑰ 出 願 昭60(1985)5月10日

⑱ 発 明 者 福 田 信 弘 横浜市戸塚区飯島町2881番地

⑲ 発 明 者 小 川 伸 二 横浜市戸塚区飯島町2882番地

⑳ 出 願 人 工 業 技 術 院 長

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜の形成法

2. 特許請求の範囲

- (1) グロー放電により原料ガスを分解して薄膜を形成する方法において、基体の薄膜形成主面近傍の原料種数を少くとも計測し、この数を制御する工程を含むことを特徴とする薄膜の形成法。
- (2) 薄膜形成面から約10 μ m以内の原料種数を計測する工程を含む特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) 薄膜を高速で形成する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明はグロー放電により基体上に薄膜を形成する方法に関し、特に大面積基体への高速、均質形成方法に関する。

〔背景技術〕

半導体や絶縁体の薄膜は太陽電池、光センサー、

感光ドラム等の光電素子やIC、LSI等の半導体装置に多用されている。これらの薄膜の形成方法としては、原料ガスをグロー放電分解して薄膜とするいわゆるプラズマCVD法(以下PCVD法と略称する)が主に採用されている。

PCVD法はすでに実用に供されているものであるが、半導体装置の活性領域となるべき薄膜、たとえばアモルファスシリコン太陽電池の光活性層たるべき薄膜の形成速度は高々1~2Å/secと低いものである。

従来技術においてはこの形成速度を増加させると得られる半導体装置の性能が低下するばかりか大面積の基体に均質に薄膜を形成することすら困難であった。さらに従来は形成速度を増加させるためには、薄膜形成面により多くの原料種を供給してやる必要があり、必然的にグロー放電分解時の反応室内圧力(反応圧力)が上昇するからと考えられていた。それ故に、相当する反応圧力の計測制御のみにより薄膜形成条件を最適化することにより、高速、均質形成を達成しようとする試み

があるもその達成は困難をきわめている。

〔基本的着想〕

本発明者らは上記問題の解明にとり組み、従来技術において実施されている圧力制御だけでは不十分であり、このような高速膜形成条件においては原料種数そのものを制御せねばならないことを見出して本発明の完成に到った。

〔発明の開示〕

本発明はグロー放電により原料ガスを分解して薄膜を形成する方法において基体の薄膜形成主面近傍の原料種数を少くとも計測し、この数を制御する工程を含むことを特徴とする薄膜の形成法、である。

さらに具体的には、薄膜形成面から約10mm以内の原料種数を計測する工程を含むことに特徴がある。

本発明において原料種数の計測には、コヒーレントアンチストークスラマン分光法 (Coherent Antistokes Raman Spectroscopy; 以後 CARS と略称する) を用いることが便利である。というの

- 3 -

また $\ell = \pi \phi^2 / 2\lambda$ であるから

$\ell = \pi \times (1.56 \times 10^{-3})^2 / 2 \times 532 \times 10^{-9} \approx 7.18 \times 10^{-4}$ [m] であり、 $6\ell = 6 \times 7.18 \times 10^{-4} \approx 4.3 \times 10^{-3}$ [m] を得る。即ち具体的には焦点近傍の径 15.6 μ m、長さ 4.3 mm の空間から CARS 光の殆んどが得られて、空間分解能が非常にすぐれていることがわかる。この焦点を移動させることにより、各々の位置における原料種数を求めることができる。さらに便利なことは CARS 光は励起用のレーザー光強度 I_1 の 2 乗に比例し、原料種のストークス光に等しいレーザー光強度 I_2 に比例し、原料種数の 2 乗に比例する非常に強度の高い光である。この結果、放電中においても、非発光種であるところの原料種の計測が可能となる。

さらに CARS に用いる励起用およびストークス光用のレーザー光は、原料ガスを分解しないので系を乱さずに CARS 光のみ外部へとり出すことができる。また CARS 光は 1/1000 ~ 1/10 秒オーダーの短時間に得られるので時間分解能にもすぐれている。さらに、微弱な光強度でもこれを積算する

- 5 -

は CARS 光は、反応系を乱さずに非接触で測定でき空間分解能が高いからである。

第1図及び第2図には CARS システムを原料種数の計測に用いる例を模式的に示した。以下図面にもとづいて説明する。励起用のレーザー光 23 および原料種のストークス光の振動数に等しいレーザー光 24 を二色性ミラー 26 でコリニア (co-linear) に重ね合わせてレンズ 28 によりグロー放電反応室中に焦点を結ばせる。この時 CARS 光はこの焦点の極く近傍からのみ発生する。たとえば CARS 光は、焦点でのスポットサイズ径 ϕ 、コンフォーカル長を ℓ とすれば焦点近傍の径 ϕ 、長さ 6ℓ の空間からその 75% が発生する。具体的示例としては励起用のレーザー光の波長を 532 nm とし、レンズ 28 の焦点距離を $f = 30$ cm、レーザービームの径を $d = 13$ mm とすれば $\phi = 4\lambda f / \pi d$ であらわされるから、これらの数値を代入して $\phi = 4 \times 532 \times 10^{-9} \times 30 \times 10^{-2} / \pi \times 13 \times 10^{-3}$ [m]

$$\phi \approx 1.56 \times 10^{-3} \text{ [m]} (= 15.6 \mu\text{m})$$

- 4 -

こともできるので極く微量の原料種も測定することができる。また波長に対する CARS 光の強度から原料種の温度を測定することができる。このように、CARS 光を計測の手段として用いることにより原料種数と温度を同時に計測することができ、薄膜の形成条件の制御に対し大いに有効である。というのは薄膜の形成速度や均質性は原料種の数に支配されるが薄膜の性質は形成温度に支配されると考えられるからである。それ故に CARS 光強度が同一になるように条件を制御することにより原料種数及び温度の均一性が得られ、大面積基体への高速、均質形成が可能となる。

CARS 光の発生位置はガス相であり、薄膜が形成される基体主面から 10 mm 以内の領域である。この発生位置は反応圧力とともに変化するものである。圧力が低い時には原料ガス種は反応室中に比較的均一に分布するので発生位置は必ずしも主面から 10 mm 以内にある必要はない。しかしながら反応圧力が高くなると原料種の分布が大きく乱れてくるのでこの発生位置は基板主面から 10 mm

- 6 -

以内にすることが好ましく、さらに好ましくは5 mm以内である。またこの発生最適位置は薄膜形成装置形状によっても変化する。発生位置の目安として反応圧力が低く0.4 Torr未満においては、必ずしも10 mm以内にある必要はない。たとえば0.4～1.0 Torrでは10 mm以内、1.0 Torr以上では5 mm以内に発生位置をおくことが好ましい。

本発明において有効に用いることのできる原料ガスはモノシラン、ジシラン、トリシラン等のシリコン水素化合物やモノフロロシラン、ジフロロシラン、トリフロロシラン、ヘキサフロロジシラン等のフッ素化シランである。また、ゲルマンやフッ素化ゲルマン等のSiGe合金用のガスやジボランやフォスフィン等の不純物ガス(ドーピングガス)も原料として有効である。これらの中でも高速成膜に適し、ラマン共鳴の感受率の高いジシランが、本発明においては特に好ましい原料として用いられる。勿論、これらの原料は単独あるいは混合した形態のいずれで用いてもよく、水素やヘリウム等のガスで希釈した状態においても有効に

- 7 -

応ガス排気量を制御する。また該計測を二次元的あるいは三次元的に実施したときに原料種数が大きく変動する時には原料ガス導入方法及び排気方法あるいは成膜装置の形状等を変更する。しかしながら実施例のような場合は数点の計測で流量、排気量及びガス導入孔に対する排気孔の位置を変更するだけで充分であった。

また加熱後にCARS光を計測することによりガス温度の計測ができる。CARS光強度のスペクトルは原料種温度により一義的に決まるので温度の絶対値を求める必要はなく、制御のためには波長に対するCARS光強度を計測するだけでよい。このCARS光強度のスペクトルが一定になるように基体加熱ヒータを制御する。

本発明は、実施例に示すように従来方法で用いられている圧力計測によるグロー放電制御よりも、より精緻な制御を可能とし、大面積基体への薄膜の形成、特に高速で均質な形成技術に有用である。

次に実施例をあげて本法をさらに具体的に説明する。

- 9 -

用いられる。

また基体としては導電材料や絶縁材料が用いられる。金属板、金属箔、ガラス、セラミックス、高分子フィルム、半導体材料は勿論これらの板や箔やフィルムにあらかじめ薄膜が形成されたものなども有効に用いられる。

薄膜の形成条件は特に限定されるものではない。CARS光を有効に得るためには圧力は1mTorr以上であることが好ましい。高速成膜条件における原料ガスの圧力は成膜装置によっても異なるが、100mTorr～数Torrであり、充分前述の圧力条件を満足するものである。

〔発明を実施するための好ましい形態〕

レーザー光の入射及びCARS光の取出しの為の可視光に透明な材料たとえばガラスや石英などで形成した窓を有するグロー放電装置を成膜装置として用いる。

原料ガスを導入し、CARS systemを作動させ基体の薄膜形成面近傍の原料種数を計測する。この原料種数が等しくなるように原料ガス流量、反

- 8 -

〔実施例〕

容量結合型のグロー放電装置は膜厚の均一性がよいので工業的にもよく使用されている。この装置によく用いられる成膜室の一例を模式的に第1図に示す。グロー放電反応室1は電力印加電極4、基体保持電極2、ガス導入手段に接続されたガス導入孔5、この導入孔に接続し該反応室内にガスを送り込むための多数の小孔を有する多孔板7、真空排気手段に接続された真空排気孔6、6'及びレーザー光やCARS光を通すための可視光に透明な窓を少くとも有するものである。第1図には示していないが基体加熱手段もまた有している。

第2図は本発明におけるCARSシステムの概略を示すものである。CARS光発生の仕組みを次に述べる。YAGレーザー21から発振する1.06 μmのYAGレーザー光は変換器で532 nmであるところの第2高調波に変化されYAGレーザーを出ていく。この2倍の周波数を有するYAGレーザー光23は色素レーザーに導入される。YAG第2高調波のうち一部は色素レーザーの発振及び増

- 10 -

巾に使用され残りはそのまゝ23'として色素レーザーを通過する。色素レーザー光24はCARSシステムのストークス光に相当するものである。これらのレーザー光23'及び24は二色性ミラー26を通してコリニアーに重ね合わせレンズ28でグロー放電反応室1中に焦点を結ばせる。コリニアーのレーザー光8は透明窓9を通り反応室1中に導入すると焦点50のごく近傍において原料種数に応じた強度のCARS光11が発生する。このCARS光11はレーザー光23', 24とともに透明窓9'を通して反応室外へ混合光10として取り出される。ついでこの混合光10を二色性ミラー32で分離し、CARS光11のみシリンドリカルレンズ34を通して分光器36に導入する。分光器で分光された光はダイオードアレイ37で電気信号に変換され、制御信号として制御系に導入される。第3図は各測定位置におけるCARS光の強度を任意目盛でプロットしたものである。なお、排気管は6'のみを使用した。図中0.8 Torrおよび0.4 Torrは隔膜式圧力計13で測定したグロー放

- 1 1 -

第1表

圧 力	0.4 Torr	0.8 Torr
y_o	0.07	0.94
y_c	0.16	0.50
$(n_o/n_c) = (y_o/y_c)^{1/2}$	0.66	1.37

いずれにせよ圧力の高低にかかわらず反応室内では原料種は不均一に分布していることがわかる。従来は圧力を検出することでのみ反応条件を制御していたので、本実施例で示すような原料種が不均一に分布することを把握することができず高速での均一膜形成が困難になっていた。本発明によりこの不均一性を検出し、流量、排気量およびガス導入孔に対する気孔の位置を変更すること等によりこれを制御することにより(すなわちCARS光強度を一定にすることにより)大面積基体への高速均質形成が可能になった。

すなわち、 $20 \text{ \AA}/\text{sec}$ を越える高製膜速度条件(たとえば0.4 Torr以上)で光導電度 10^{-3} s/cm を越える均質な薄膜を電極直径の8割の大きさ

- 1 3 -

電室の圧力である。本図における測定位置は基体3から3 mm離れている気相において上部電極の中心点を $x=0$ とすると電極外縁が $x=50 \text{ mm}$ で表わされる。本図においてaおよびbはそれぞれ電極中心点および電極外縁を表わす。0.4 Torrと圧力の低い場合においてはCARS光強度 y が中心から10 mm程の間で強いがそれ以外においては原料種は基体近傍の空間に比較的均一に分配されていることがわかった。しかるに高速成膜の条件であるところの圧力が0.8 Torrと高い場合にはCARS光強度 y は中心で0.5であり、外縁で0.94であった。このように圧力によって原料種の分布は逆転した。いまCARS光強度 y は原料種数 n の2乗に比例するので $y = k n^2$ で表わされる。中心と外縁の原料種数をそれぞれ n_o 、 n_c とすればその比の値 $(n_o/n_c) = (y_o/y_c)^{1/2}$ で表わされ第1表のごとくなる。

- 1 2 -

の基^体表面に形成することが可能となった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に用いられるグロー放電装置の一例を示す断面図である。

第2図は本発明の原料種数検出システムの一例を示すブロック図でありCARSシステムを用いるものである。

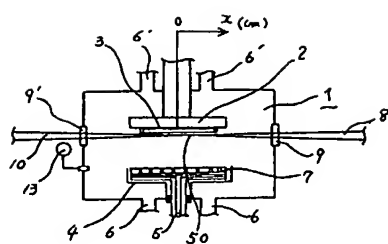
第3図はCARSシステムにより検出されたCARS光強度の反応器内位置依存性を示すグラフである。第1図及び第2図において1・・・グロー放電反応室、2・・・基体保持電極、3・・・基体、4・・・放電電力印加電極、5・・・原料ガス導入部、6, 6'・・・真空排気孔、8・・・レーザー光、9, 9'・・・透明窓、10・・・CARS光を示す。

特許出願人

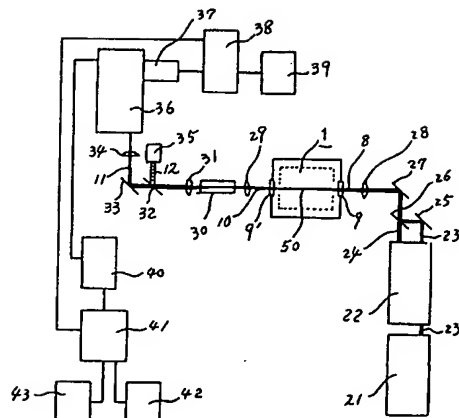
工業技術院長 等々力 達

- 1 4 -

第 1 図



第 2 図



第 3 図

